

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-168248
(43)Date of publication of application : 22.06.1999

(51)Int.CI. H01L 41/187
C04B 35/49
H01L 41/09
H01L 41/24

(21)Application number : 09-334054 (71)Applicant : FUJITSU LTD
(22)Date of filing : 04.12.1997 (72)Inventor : KONDO MASAO
HIDA KATSUHARU

(54) PIEZOELECTRIC DEVICE AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a piezoelectric device which is sintered at a low temperature and high in piezoelectric characteristics and where electrodes of Ag-Pd alloy or the like can be used.

SOLUTION: The piezoelectric body of a piezoelectric element is formed through a manner where at maximum 5 mol.% lead oxide, silver oxide, and bismuth oxide or a mixture of them is mixed as additive into material powder whose composition is represented by a formula, $a\text{PbNi}_1/3\text{Nb}_2/3\text{O}_3 - b\text{PbTiO}_3 - c\text{PbZrO}_3$ (where $0.4 < a < 0.6$, $0.25 < b < 0.45$, $0.05 < c < 0.25$, and $a+b+c=1$) for the formation of piezoelectric material powder, and the piezoelectric material powder is interred into a piezoelectric body where the additive component is removed.

使用後返却願います

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-168248

(43)公開日 平成11年(1999)6月22日

(51)Int.Cl.⁶
H 01 L 41/187
C 04 B 35/49
H 01 L 41/09
41/24

識別記号

F I
H 01 L 41/18 1 0 1 D
C 04 B 35/49 T
H 01 L 41/08 C
41/22 A

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平9-334054

(22)出願日 平成9年(1997)12月4日

(71)出願人 000005223
富士通株式会社
神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
1号
(72)発明者 近藤 正雄
神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
1号 富士通株式会社内
(72)発明者 肥田 勝春
神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
1号 富士通株式会社内
(74)代理人 弁理士 石田 敬 (外3名)

(54)【発明の名称】 圧電素子及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 白金より低コストのA g - P d 合金等の電極を使用できる低温での焼結が可能であるとともに、高い圧電特性を示す圧電素子と、その製造方法を提供する。

【解決手段】 圧電素子における圧電体を、
 $a \text{P} b \text{N} i$
 $1/3 \text{N} b 2/3 \text{O} 3 - b \text{P} b \text{T} i \text{O} 3 - c \text{P} b \text{Z} r \text{O}$
3 (この式において、 $0.4 < a < 0.6$ 、 $0.25 <$
 $b < 0.45$ 、 $0.05 < c < 0.25$ 、且つ $a + b + c = 1$) の組成範囲の原料粉末に、この原料粉末を基準にして最高5モル%の酸化鉛、酸化銀、酸化ビスマス又はそれらの混合物を添加成分として加えた圧電粉末を焼結し、添加成分を除去して得られた圧電体とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 圧電体と電極とを含み、当該圧電体が、
 $a \text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - b \text{PbTiO}_3 - c \text{PbZrO}_3$ (この式において、 $0.4 < a < 0.6$ 、 $0.25 < b < 0.45$ 、 $0.05 < c < 0.25$ 、且つ $a + b + c = 1$) の組成範囲の原料粉末に、この原料粉末を基準にして最高5モル%の酸化鉛、酸化銀、酸化ビスマス又はそれらの混合物を添加成分として加えた圧電粉末から作製した焼結体表面から当該添加成分を除去して得られた圧電体であることを特徴とする圧電素子。

【請求項2】 前記添加成分の添加量が最高で2モル%である、請求項1記載の圧電素子。

【請求項3】 前記電極の材料が銀又はパラジウム含有量50原子%以下のAg-Pd合金を主成分とする、請求項1又は2記載の圧電素子。

【請求項4】 アクチュエータとして利用される、請求項1から3までのいずれか一つに記載の圧電素子。

【請求項5】 $a \text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - b \text{PbTiO}_3 - c \text{PbZrO}_3$ (この式において、 $0.4 < a < 0.6$ 、 $0.25 < b < 0.45$ 、 $0.05 < c < 0.25$ 、且つ $a + b + c = 1$) の組成範囲の原料粉末に、この原料粉末を基準にして最高5モル%の酸化鉛、酸化銀、酸化ビスマス又はそれらの混合物を添加成分として加えた圧電粉末から作製した焼結体表面から当該添加成分を除去して得られたものであることを特徴とする圧電体。

【請求項6】 電極の形成と圧電粉末の焼結による圧電体の作製とを含む圧電素子の製造方法であって、当該圧電体を $a \text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - b \text{PbTiO}_3 - c \text{PbZrO}_3$ (この式において、 $0.4 < a < 0.6$ 、 $0.25 < b < 0.45$ 、 $0.05 < c < 0.25$ 、且つ $a + b + c = 1$) の組成範囲の原料粉末に、この原料粉末を基準にして最高5モル%の酸化鉛、酸化銀、酸化ビスマス又はそれらの混合物を添加した圧電粉末を焼結し、当該添加成分を除去して作製することを特徴とする圧電素子製造方法。

【請求項7】 前記添加成分の除去を焼結後の焼結体表面を研磨して行う、請求項6記載の方法。

【請求項8】 圧電粉末のグリーンシートを作製し、これらのグリーンシートのうちの一部のものに電極を形成し、電極のないグリーンシートと電極を有するグリーンシートから積層体を作り、この積層体を焼成して圧電粉末を焼結することにより圧電体と電極の積層構造を備えた圧電素子を製造する方法であって、当該圧電体の原料粉末として $a \text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - b \text{PbTiO}_3 - c \text{PbZrO}_3$ (この式において、 $0.4 < a < 0.6$ 、 $0.25 < b < 0.45$ 、 $0.05 < c < 0.25$ 、且つ $a + b + c = 1$) の組成範囲のものを使用し、グリーンシートの作製にこの原料粉末に当該原料粉末を基準にして最高5モル%の酸化鉛、酸化銀、酸化ビ

スマス又はそれらの混合物を添加した圧電粉末を使用し、そして圧電粉末の焼結後に当該添加成分を除去することを特徴とする圧電素子製造方法。

【請求項9】 前記添加成分の除去を焼結後の焼結体表面を研磨して行う、請求項8記載の方法。

【請求項10】 $a \text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - b \text{PbTiO}_3 - c \text{PbZrO}_3$ (この式において、 $0.4 < a < 0.6$ 、 $0.25 < b < 0.45$ 、 $0.05 < c < 0.25$ 、且つ $a + b + c = 1$) の組成範囲の原料粉末に、この原料粉末を基準にして最高5モル%の酸化鉛、酸化銀、酸化ビスマス又はそれらの混合物を添加成分として加えた圧電粉末を焼結し、次いで当該添加成分を除去して圧電体を製造することを特徴とする圧電体製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は、インクジェットプリンタ用ヘッド等で利用されるアクチュエータに適用する圧電素子とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 インクジェットプリンタ用ヘッド等に用いられるアクチュエータでは、低電圧の印加で高い変位を発現する圧電素子が求められている。これらの圧電素子は一般に、原料粉末を焼成して得られた焼結体から製作されており、高性能の圧電素子を製造するためには、焼結後に高い圧電特性を発現する焼結性の高い原料粉末を使用しなければならない。また、圧電素子で用いられる電極材料として従来から白金が使用されているが、白金より低コストの銀-パラジウム合金等を電極として使用するために、より低い温度で焼結できる圧電粉末を使用することが望まれている。

【0003】 粉末は、その粒径が小さいほど、低温で焼結する。低温焼結を可能にするために、通常は圧電粉末をボールミル等の粉碎機で微粉碎し、粉末の焼結性を高めている。粉碎機での微粉碎のほかに、有機金属化合物を用いたゾルゲル法、あるいは無機塩を用いた共沈法等で直接合成した微細な微粒子を使用することも試みられている。また、焼結性を向上させるために、圧電粉末に添加物を加えることも行われている。

【0004】 その一方、添加物は、焼結性の向上以外に、圧電素子の特性の改善を目的として一般的に広く用いられているが、その場合の添加物は、圧電素子に残留することにより所望の効果を発揮するものである。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 原料粉末から圧電素子を得るために、最初に粉末から成形体(グリーンシート)を作る必要があり、そして粉末を成形するために、粉末の流動性を高めるようにバインダ等が添加されている。バインダは、原料粉末の焼結前に成形体から除去(脱脂)される。粉末の粒径が小さくなってくると、一

般に比表面積が増大する。そして粉末の比表面積が大きくなつくると、それを覆うために大量のバインダが必要になり、このバインダは脱脂により成形体から除去されるので、結果として成形体の密度が低下し、圧電素子の焼結密度が低下してしまう。

【0006】ゾルゲル法や共沈法からは、微細な原料粉末が得られる。ところが、これらの方による粉末の粒子は非常に細かいことから個々の微粒子が凝集しやすく、そのため圧縮により粉末成形体の密度を高くするのが困難になる。また、これらの粉末製造方法は、高価な原料を用い、複雑な工程が必要になることから、粉末製造コストが高く、実用的な値段の粉末は得られない。

【0007】一方、焼結性向上のために圧電粉末に加えられる添加物は、圧電特性の改善のために加えられる添加物と異なり、焼結した圧電素子の圧電特性を損なうことが多い。すなわち、添加物を用いることで焼結性と圧電特性の双方を同時に向上させる技術は知られていない。

【0008】本発明は、上記の様々な問題を解消して、白金より低コストの銀-パラジウム合金等の電極を使用できる低温での焼結が可能であるとともに、高い圧電特性を示す圧電素子を提供すること、そしてこの圧電素子を製造する方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の圧電素子は、圧電体と電極とを含み、当該圧電体が、 $a \text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - b \text{PbTiO}_3 - c \text{PbZrO}_3$ （この式において、 $0.4 < a < 0.6$ 、 $0.25 < b < 0.45$ 、 $0.05 < c < 0.25$ 、且つ $a + b + c = 1$ ）の組成範囲の原料粉末に、この原料粉末を基準にして最高5モル%の酸化鉛、酸化銀、酸化ビスマス又はそれらの混合物を添加成分として加えた圧電粉末から作製した焼結体表面から当該添加成分を除去して得られた圧電体であることを特徴とする。

【0010】本発明の圧電素子製造方法は、電極の形成と圧電粉末の焼結による圧電体の作製とを含む圧電素子の製造方法であって、当該圧電体を $a \text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - b \text{PbTiO}_3 - c \text{PbZrO}_3$ （この式において、 $0.4 < a < 0.6$ 、 $0.25 < b < 0.45$ 、 $0.05 < c < 0.25$ 、且つ $a + b + c = 1$ ）の組成範囲の原料粉末に、この原料粉末を基準にして最高5モル%の酸化鉛、酸化銀、酸化ビスマス又はそれらの混合物を添加した圧電粉末を焼結し、当該添加成分を除去して作製することを特徴とする。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の圧電素子は、圧電体と電極とを含む。そしてこのような圧電素子は、例えば図1に示したように、圧電粉末からグリーンシート1を作製し、作製したグリーンシートのうちの一部のもの1'に

電極層2を例えれば印刷により形成し、電極のないグリーンシート1と電極層を形成したグリーンシート1'から積層体3を作り、そして脱脂後、脱脂体4を焼成してから、必要により焼成体を分割し、研磨して製造することができる。図1中の6で示されているのが、こうして製造された圧電素子である。

【0012】本発明の圧電素子の製造に用いられる原料粉末は、 $a \text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - b \text{PbTiO}_3 - c \text{PbZrO}_3$ （この式において、 $0.4 < a < 0.6$ 、 $0.25 < b < 0.45$ 、 $0.05 < c < 0.25$ 、且つ $a + b + c = 1$ ）なる組成範囲のものであり、この組成範囲は、図2の組成図の斜線つきの領域に相当する。本発明においては、この組成範囲の原料粉末に、原料粉末を基準にして最高5モル%の酸化鉛、酸化銀、酸化ビスマス又はそれらの混合物を添加して調製される圧電粉末を使用して、焼結により圧電体を製造する。この圧電体を電極と組み合わせることで、本発明の圧電素子が形成されるが、用途によっては圧電体そのものを単独で使用しても差し支えない。

【0013】本発明で使用される圧電粉末は、一例を挙げるとすれば、原料粉末の材料となる PbO 、 NiO 、 Nb_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 を秤量し、更に添加成分となる Ag_2O 、 PbO 又は Bi_2O_3 を秤量して、原料粉末と添加成分の混合物を作り、これを仮焼して調製することができる。原料粉末と添加成分との仮焼前の混合物及び仮焼後の混合物とも、適度の粒径とするため粉碎処理してもよい。

【0014】本発明の圧電粉末に含まれる酸化銀（ Ag_2O ）、酸化鉛（ PbO ）及び酸化ビスマス（ Bi_2O_3 ）の融点は、それぞれの 300°C 、 888°C 、 817°C であり、これらは本発明で用いる原料粉末の焼結温度より低い。本発明の圧電素子（あるいは圧電体）を製造する過程で、焼成温度が上昇するにつれて、圧電粉末に含まれている酸化銀、酸化鉛あるいは酸化ビスマスを主成分とする液相が生じる。生成した液相は、上記原料粉末の粒子と粒子の結合を容易にすると同時に、徐々に気孔部分へ移動して原料粉末粒子の焼結をより低い温度で促進（液相焼結として知られる現象）し、液相を生成しない焼結と比較して焼結体の密度を上昇させる。すなわち、本発明では、原料粉末に酸化銀、酸化鉛あるいは酸化ビスマスを添加したことにより、これらを添加しない場合よりも低い温度で原料粉末を焼結することができる。

【0015】ここで、図3の模式図を参照して、本発明の圧電素子（あるいは圧電体）の製造時の焼成工程を概念的に説明する。本発明の圧電粉末には、原料粉末21と、酸化銀、酸化鉛又は酸化ビスマスの添加成分22が含まれており、この原料粉末から成形体を作製する。この成形体を焼成すると、焼成温度が上昇するにつれて添加成分の液相23が生じる。焼結が進行して液相23が

気孔24の部分へ移動し、成形体中の気孔24の量が減少していくと、液相23は成形体の表面上にしみ出てきて、最終的に得られた焼結体においては実質上全ての液相23が表面に存在するようになる。表面にしみ出した液相23の量は微量であり、例えば表面を研磨することにより、容易に取り除くことができる。従って、原料粉末に添加した余計な酸化銀、酸化鉛あるいは酸化ビスマスを容易に除去することができる。表面にしみ出した液相を除去後は、結果的に、添加物を添加しない原料粉末から得られた焼結体と全く同じ組成のものを得ることができる。

【0016】原料粉末に添加する成分（酸化銀、酸化鉛、酸化ビスマス、又はそれらの混合物）は、原料粉末を基準として2モル%以下の添加量で十分な効果を現し、低温での焼結で圧電特性の良好な圧電素子をもたらすことができる。2モル%より多くの添加成分を使用してもよいが、添加量が多くなると添加成分の一部が表面にしみ出さずに焼結体内部に残留することになり、圧電特性の低下の原因となる。一般には、5モル%を超えない範囲内の添加量とするのが好適である。

【0017】添加成分の酸化銀、酸化鉛及び酸化ビスマスは、単独で使用してもよく、それらの任意の混合物として使用してもよい。発明者らは、混合物を使用すると、圧電特性の低下の原因となるパイロクロア相の生成を抑制でき、従来より大幅に低い900°Cでペロブスカイト相99%の圧電粉末を得ることができることを確認した。また、原料粉末と添加成分との混合物を仮焼して製造した本発明の圧電粉末は、同じ原料粉末だけを用いた従来の場合と比べてより低温の900~1100°Cでの焼結性に優れ、この圧電粉末を1050°Cで焼結して得られた圧電素子は電気機械結合係数（k33）が80%、圧電定数が950pm/Vという、高い圧電特性を示した。

【0018】本発明では、添加成分を加えた圧電体原料粉末を使用することで圧電体の焼結温度を低く抑えることができるため、内部電極に高価な白金を使用する必要がなく、また、パラジウム含有量の高い高融点の銀パラジウム合金を使用する必要もない。このように、本発明の圧電素子では、低融点の電極材料の使用が可能である。代表的な低融点電極材料は、銀又はパラジウム含有量0~50原子%のAg-Pd合金を主成分とすることができます。このほかにも例えばNi（ニッケル）金属等を使用可能である。

【0019】

【実施例】次に、実施例により本発明を更に説明する。言うまでもなく、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0020】【実施例1】この実施例では、圧電素子の圧電体材料となる圧電粉末の製造を説明する。また、この圧電粉末の製造工程を図4に示す。

【0021】PbO、NiO、Nb₂O₅、TiO₂及びZrO₂の各原料粉末と、添加成分のAg₂Oの粉末を、それぞれ精密に秤量後、5mm径ジルコニアボールを入れたボールミルで、アセトンを溶媒（アルコール又は水を使用することも可）として20時間粉碎混合し、均質化した。次いで、ボールと分散溶媒を分離して回収した粉末をホットバス中80°Cで8時間（アルコール又は水を用いた場合には120°Cの恒温槽に入れ溶媒が全て蒸発するまで）、十分に乾燥させ、そしてこの乾燥粉末を850°Cで3時間仮焼した。続いて、仮焼粉末を5mm径ジルコニアボールを入れたボールミルで、先に説明したように秤量後の粉末を粉碎したのと同じ方法で粉碎し、圧電粉末（平均粒径約1μm）を回収した。

【0022】【実施例2】原料粉末に加える添加成分をAg₂OからPbOに変えたことを除いて、実施例1と同じ方法で圧電粉末を製造した。

【0023】【実施例3】この例では、先に図1を参照して説明した方法に従って、実施例1で製造した圧電粉末から圧電素子を製造した。

【0024】まず、実施例1で得られた圧電粉末を、ポリビニルブチラール（PVB）（有機バインダ）、フタル酸ジブチル（DBP）（可塑剤）及びエタノール（有機溶媒）と一緒にボールミルで混合し、スラリーを作製した。次に、このスラリーからドクターブレード法により厚さ50μmの圧電体グリーンシートを成形した。

【0025】得られた圧電体グリーンシートを100m四方に打ち抜いてから、それらのうちの一部のものにAg-Pdペーストをスクリーン印刷して電極層を形成した。次に、未印刷のグリーンシートを30枚、電極層を印刷したグリーンシートを4枚、そして未印刷のグリーンシートを8枚重ねて積層後、一軸プレスにより80°C、50MPaで一体化して積層体を得た。更に、積層体を電気炉にて大気中、500°Cで4時間脱脂して、脱脂体を得た。

【0026】脱脂体を高純度アルミナ磁器中に入れて蓋をし、電気炉にて950°Cで6時間焼成して、焼結体を製造した。このとき、脱脂体の周囲には、図1において5で指示されている、脱脂体と同組成の粉末（すなわち実施例1で製造したままの圧電粉末）を配置した。得られた焼結体を圧電体の外形に切断加工し、個別の圧電素子とした。

【0027】【実施例4】実施例2で製造した圧電粉末を使用して、実施例3と同じやり方で圧電素子を製造した。

【0028】実施例2と4で製造した圧電素子は、添加物を加えない原料粉末から製造した圧電素子と同等の圧電特性を示した。

【0029】図5に、実施例1で製造した0.5Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.35PbTiO₃-0.15PbZrO₃にAg₂Oを2モル%添加した圧

電粉末の試料、 Ag_2O に代えて PbO を1モル%添加した圧電粉末の試料、及び比較用として添加物を含まず $0.5\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - 0.35\text{PbTiO}_3 - 0.15\text{PbZrO}_3$ のみの試料の、温度と焼成収縮率の関係を示す。本発明による添加成分の Ag_2O 又は PbO を含む試料は、何も添加しない試料と比較して、焼結温度が100°C以上低下していることがわかる。

【0030】図6(a)に、 PbO を1モル%添加した圧電粉末試料の焼結体表面のX線回折パターンを示す。圧電特性を示すペロブスカイト相のピークのほかに、表面にしみ出した液相のピークが現れているのがわかる。図6(b)に示したX線回折パターンは、表面研磨後の同じ試料の表面について得られたものである。表面にしみ出した液相が研磨によって除去され、ペロブスカイト相だけになっていることがわかる。

【0031】更に、添加物を加えた圧電粉末から製造した圧電素子の研磨後の表面を電子顕微鏡により観察して、添加物を加えない粉末から製造した圧電素子の表面と変わりのないことを確認した。

【0032】

【発明の効果】本発明によれば、圧電素子として所望される材料組成を変更することなく、従来報告されているよりも100°C程度低い温度で焼成して圧電特性の低下のみられない圧電素子の利用が可能になる。このように焼成温度を低く抑えることができるところから、内部電極に高価な白金や、パラジウム含有量の高い銀-パラジウ

ム合金を使用する必要がなくなり、圧電特性を犠牲にすることなくより安価な圧電素子を提供することができる。このような圧電素子は、高性能アクチュエータとして利用できるものであり、このようなアクチュエータを備えた機器、例えばインクジェットプリンタ等の利用の拡大に大きく貢献するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の圧電素子の製造を説明する図である。

【図2】本発明の圧電粉末の組成を示す図である。

【図3】本発明の圧電素子製造時の焼成工程を概念的に説明する図である。

【図4】実施例の圧電粉末の焼成工程を示す図である。

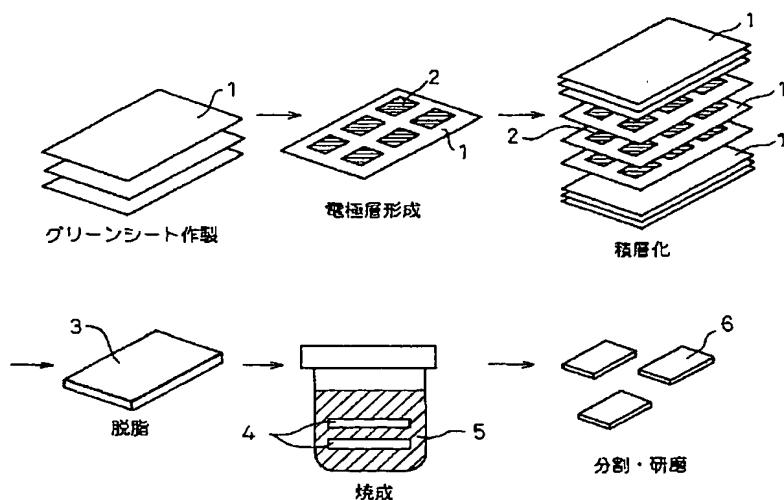
【図5】種々の圧電粉末試料の焼成収縮挙動を示すグラフである。

【図6】本発明の圧電素子表面のX線回折パターンを示す図であり、(a)は表面研磨前の試料についてのもの、(b)は表面研磨後のものである。

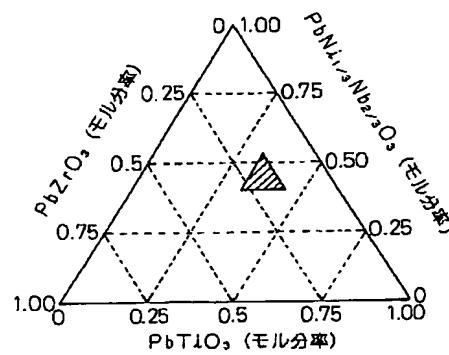
【符号の説明】

- 1、1' …グリーンシート
- 2 …電極層
- 3 …積層体
- 4 …脱脂体
- 5 …圧電素子
- 21 …原料粉末
- 22 …添加成分
- 23 …液相
- 24 …気孔

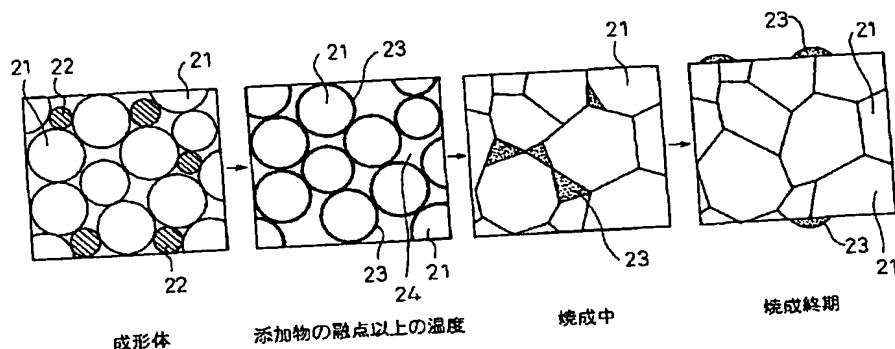
【図1】



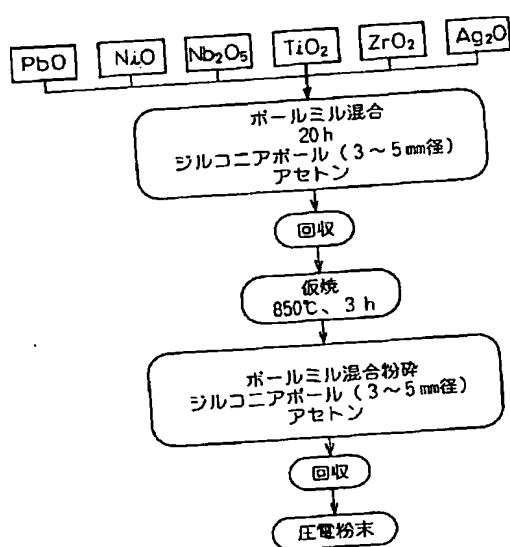
【図2】



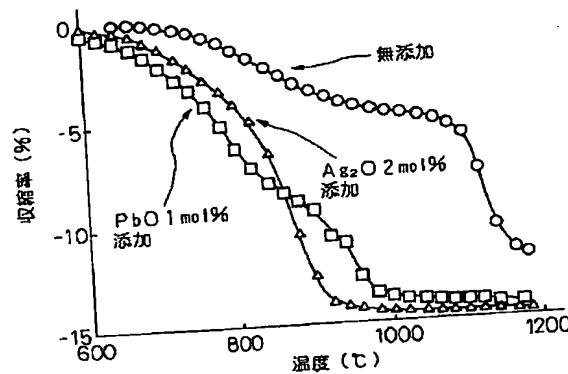
【図3】



【図4】



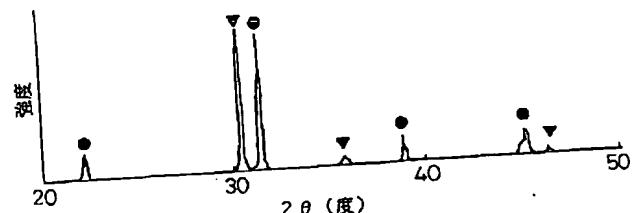
【図5】



【図6】

(a)

● ベロブスカイト相
▼ 表面上にしみ出した液相



(b)

● ベロブスカイト相

